

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-233938

(43)Date of publication of application : 23.08.1994

(51)Int.Cl.

B01J 23/94
B01J 38/48
C07C 57/055

(21)Application number : 06-010354

(71)Applicant : BASF AG

(22)Date of filing : 01.02.1994

(72)Inventor : TENTEN ANDREAS
HAMMON ULRICH
WEIDLICH PETER
DOERFLINGER WALTER

(30)Priority

Priority number : 93 4302992 Priority date : 03.02.1993 Priority country : DE

(54) REGENERATION OF USED MULTI-METAL OXIDE OXIDATION CATALYST

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an improved method for completely regenerating oxidation catalysts comprising multi-metal oxides.

CONSTITUTION: The multi-metal oxide oxidation catalyst which has been used in the catalytic gas-phase oxidation of lower organic compounds and contains oxides of Mo, W, V and Cu elements as basic components in fresh forms is regenerated by the action of oxidizing agents or oxidizing means and the solubilizing action of an aqueous ammonia solution to which acetic acid and/or the ammonium salt thereof has been added, and by subsequent drying and calcination.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-233938

(43)公開日 平成6年(1994)8月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/94	Z	8017-4G		
38/48	B	8017-4G		
C 0 7 C 57/055	A	8930-4H		

審査請求 未請求 発明の数 1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平6-10354	(71)出願人	590001212 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー フェン カールーボッシュューストラーセ 38
(22)出願日	平成6年(1994)2月1日	(72)発明者	アンドレアス テンテン ドイツ連邦共和国 ノイシュタット マコ ンリング 74
(31)優先権主張番号	P 4 3 0 2 9 9 2. 2	(72)発明者	ウルリッヒ ハモン ドイツ連邦共和国 マンハイム ニーチェ シュトラーセ 30
(32)優先日	1993年2月3日	(74)代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名) 最終頁に続く
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54)【発明の名称】 使用済みの多金属酸化物酸化触媒の再生方法

(57)【要約】

【目的】 多金属酸化物から成る酸化触媒を完全に再生する改良方法を提供する。

【構成】 低級有機化合物の接触気相酸化で得られる使用済みの多金属酸化物酸化触媒であって、新鮮な形態で基本成分としてMo、W、V及びCu元素の酸化物を含むものを、酸化剤又は酸化方法の作用、及び酢酸及び／又はそのアンモニウム塩が添加されたアンモニア水溶液の溶解作用、及びその後の乾燥及びか焼により再生する。

【効果】 この方法により完全に再生が可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 低級有機化合物の接触的気相酸化から得られる使用済みの多金属酸化物酸化触媒であり、新鮮な形態で、基本成分としてMo、W、V及びCu元素の酸化物を含有するものを、酸化剤又は酸化方法の作用及び酢酸及び／又はそのアンモニウム塩が添加されたアンモニア水溶液の溶解作用、その後の乾燥及びか焼により再生する方法において、この方法の間金属成分の含量を定量的に測定し、この含量をそれぞれ初期の値になるように補充することを特徴とする、使用済みの多金属酸化物酸化触媒の再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、低級有機化合物の接触的気相酸化からの使用済み多金属酸化物の酸化用触媒であって、新鮮な形態で基本成分としてMo、W、V及びCu元素を酸化的形態で含有する触媒を酸化剤又は酸化方法の作用及び酢酸及び／又はそれらのアンモニウム塩が添加されているアンモニア水溶液を溶解させ、引き続いて乾燥させ、かつか焼させることにより、再生する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】新鮮な形態で、基本成分として酸化形態のMo、W、V及びCu元素を含有し、C₃～C₆-アルカン、アルカノール、アルカナール、アルケン及びアルケナール等の低級有機化合物をオレフィン性不飽和のアルデヒド及び／又はカルボン酸、又は相応のニトリル（アンモオキシデーション）へ接触的に気相酸化するために使用する多金属酸化物酸化触媒は一般的に知られている（例えば、ヨーロッパ特許第427508号、ドイツ国特許第2909671号、ドイツ国特許第3151805号、ヨーロッパ特許第235760号及びドイツ国特許第2626887号を参照）。これらは、アクロレインをアクリル酸へ接触的に気相酸化する際に特に有効に使用される。

【0003】これらの接触的気相酸化は、すべて高温（数百℃）で実施される発熱性の固定床反応である。アクロレインのアクリル酸への酸化の場合は、反応温度は一般に200～400℃の範囲である。

【0004】これらの多金属酸化物酸化触媒は通常、元素の触媒成分を含有する適当な出発化合物の乾燥した完全混合物を製造し、この混合物を200～500℃、好適には300～400℃でか焼させることにより製造される。

【0005】唯一の必須の特性は、使用する出発化合物がすでに酸化物であるか、又は必要に応じて酸素の存在下で加熱することにより酸化物に転換することができる化合物であるということである。金属酸化物に加えて、適当な出発化合物は、それゆえ、特にハライド、硝酸塩、干酸塩、酢酸塩、炭酸塩又は水酸化物である。M

o、W及びVの適当な出発化合物は、またそれらのオキソ化合物（モリブデン酸塩、タングステン酸塩及びバナジウム酸塩）及びそれらに由来する酸である。

【0006】出発化合物の完全混合は、乾燥又は湿った形態で実施し得る。乾燥形態で実施する場合には、好適には微細に分割された粉末が使用され、混合後圧縮され（例えばダブルット）、例えば所望の大きさの触媒本体にし、次いでか焼が実施される。

【0007】しかしながら、完全な混合は、好適には湿った形態で実施される。この場合には、出発化合物は通常水溶液又は懸濁液の形態で互いに混合される。混合物の水溶液は次いで乾燥され、か焼される。乾燥工程は、好適には水性混合物の製造の後に直ちに実施され、スプレー乾燥により実行される（出発温度は一般には100～150℃）。こうして得られた粉末は、プレスにより直ちに成形することができる。しかしながら、しばしば、その後の処理を直接に行うには余りに微細に分割されすぎていることが判明している；それゆえ、最初に水を添加して捏和される。

【0008】得られた捏和組成物は、次いで所望の触媒の大きさに成形され、乾燥されそしてか焼されるか（支持されていない触媒を与える）又は成形することなくか焼を行い、次いで粉砕して微細に分割された粉末（一般には<80μm）をつくり、これは、一般には少量の水及び所望によりさらに慣用の結合剤を添加し、不活性の支持体に対して湿った組成物として適用される。コーティング操作が完了したら、さらに乾燥し、直ちに使用するシェル（Shell）触媒を得る。しかしながら、原則的には、か焼した粉末も粉末触媒として用いることができる。もし出発物質が水溶液の形態で混合されるならば、それで不活性の多孔性支持体を含浸させることができ、乾燥及びその後のか焼により支持された触媒が得られる。

【0009】シェル触媒の製造においては、支持体のコーティングは、また、か焼の前に、即ち、例えば、湿らせた湿潤可能な粉末に関して実施できる。シェル触媒に適した支持体物質の例には、多孔質又は非多孔質の酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化トリウム、二酸化ジルコニウム、炭化珪素又はケイ酸マグネシウムもしくはケイ酸アルミニウムのようなケイ酸塩が含まれる。支持体は規則的又は不規則な形を有することができる；明らかな表面の粗さを有する一定の支持体、例えばビーズ又は中空シリンドラーが好適である。これらのうち、ビーズが有利である。

【0010】非常に有利なものは、直径が1～6mm、好適には4～5mmの、ステアタイトから製造された本質的に非多孔質の、表面が粗い、球状の支持体を使用することである。活性組成物のコーティングの厚さは、好適には50～500μm、有利には150～250μmの範囲から選択される。

【0011】完全混合物である出発化合物を含有する乾燥組成物の乾燥は、有利には空気が充填された回転炉で実施される。

【0012】気相酸化の間に必要な酸素は、例えば空気の形態で供給されるが、純粋な形態のものでよい。高い熱反応のために、反応体は好適には、 N_2 、リサイクルされる反応排出ガス及び／又は蒸気のような不活性ガスで希釈される。アクロレインの酸化は、普通、アクロレイン：酸素：蒸気：不活性ガスの容積比が1：(1～3)：(0～20)：(3～30)、好適には、1：(1～3)：(0.5～10)：(7～18)にて実施される。この方法は、通常、プロペンの接触気相酸化により製造されたアクロレインを使用して実施される。一般に、このプロペン酸化からのアクロレイン含有反応気体は、中間的な精製を行うことなく使用される。反応圧力は通常1～3バールであり、全体の空間速度(space velocity)は1000～3500 l (s. t. p.) / l hである。典型的な複数管固定床反応器は、例えば、ドイツ国特許第2830765号、ドイツ国特許第2201528号及び米国特許第3, 147, 084号に記載されている。

【0013】記載されたこの種の多金属酸化物の組成物は言及された限られた条件下で説示された適用のために長年使用されているが、それらは最終的には損失のために徐々に活性が減少することが知られている。使用する量が大量であること及びそれに伴う金属原料物質のコストのために、使用した多金属酸化物酸化触媒の再生作業に大に関心がある。ドイツ国特許第3151805号は、低級有機化合物の接触気相酸化からの使用済みの多金属酸化物酸化触媒であって、基礎成分として、新鮮な形態でMo、W、V及びCu元素を酸化された形態で有するものを、過酸化水素酸化使用、及び酢酸及び／又はそのアンモニウム塩が添加されたアンモニア水溶液の溶解作用、その後の乾燥及びか焼により再生することを開示している。

【0014】しかしながら、このようにして再生した多金属酸化物酸化触媒の活性は完全に満足しうるものではない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、低級有機化合物の接触気相酸化（特に、アクロレインからアクリル酸への酸化）からの使用済みの多金属酸化物酸化触媒であって、新鮮な形態で基礎成分としてMo、W、V及びCu元素の酸化物の形態のものを含有する触媒を再生するための改良方法を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】低級有機化合物の接触気相酸化から得られる使用済みの多金属酸化物酸化触媒であって、新鮮な形態で基本成分として酸化形態にある元素Mo、W、V及びCuを含むものを、酸化剤又は酸

化方法の作用及び酢酸及び／又はこのアンモニウム塩が添加されているアンモニア水溶液の溶解作用、次いで、乾燥及びか焼を行って再生させる方法の場合に、その方法の間金属成分の含量を定量的に測定し、この含量を相応の初期の値になるように補充することにより、この目的が達成されることが見出された。

【0017】使用済みの多金属酸化物酸化触媒のために使用される酸化方法は、例えば、単純な加熱方法、即ち、使用済みの多金属酸化物酸化触媒を酸素の存在下、例えば空気中にて400～650℃に数時間加熱することであってもよい。この方法は、一般に触媒本体からの気体の発生がもはや生じなくなった時に停止しうる。この酸化処理は空気が充填された、ファンを備えたオープンにおいて単純な方法で実施しうるが、これは恐らく蓄積された炭素含有化合物を多金属酸化物酸化触媒の表面から除去し、還元された形態の金属成分を酸化された状態に戻すであろう。

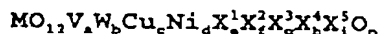
【0018】このようにして加熱された使用済みの混合酸化物は、次いでアンモニア水溶液で処理しうる。アンモニアの濃度は好適には5～25重量%の範囲にある。この処理は酸性酸化物を溶解させる、即ち、混合されたすべての酸化物が水溶液又は水性懸濁液に変換されることを意味する。これは広範な温度範囲、一般には10～100℃、好適には60～90℃及び特に好適には70～80℃で実施しうる。これは、再度新しい NH_3 水溶液を添加した後においてさえも、溶液のpHが最早変化しなくなるまで実施されるべきである。そうしないと、可溶性の触媒的に活性な金属酸化物成分は完全には溶解しないで、再生を弱めることになる。可溶性処理は、例えば、フィルター上で使用済みの触媒をアンモニア水溶液にて抽出することによっても行うことができる。しかしながら、これらの使用済みの触媒は、またアンモニア水溶液で、所望ならば、攪拌容器中で新鮮なアンモニア水溶液で複数回処理することができる。アンモニア水溶液で繰り返し処理することは、活性触媒成分が支持物質に強固に粘着している場合又はシェル触媒の場合又は含浸により調製された支持された触媒の場合に生ずるように、支持物質の孔に保持される場合には、特に望まれる。支持体含有触媒の場合には、処理の間に形成される溶液又は懸濁液は、好ましくは、例えばデカントにより又は濾過により支持体から分離される。

【0019】しかしながら、溶液処理は、また予め加熱プロセスを行うことなく実施できる。この場合には、アンモニア水溶液に添加される酸化剤は、有利には過酸化水素である。典型的な H_2O_2 含量は、混合酸化物のg当たり0.01～0.5g、特に、0.02～0.2gである（より高い H_2O_2 含量は特に絶対的なものではないが、有利ではない）。アンモニア含量は、混合酸化物のg当たり典型的には0.1gより大きく、好適には1gより大きい。所望ならば、加熱処理をこの型の H_2O_2

処理と結合させてもよい。

【0020】得られた水溶液の混合物を、例えば原子吸光分光分析器(AAS)を用いて分析すると、驚いたことには、特にMo及びVは明らかに接触的固定床酸化の間に(アクロレインのアクリル酸への酸化の間に)かなりの量が揮発する(失われ、そして放出される)ことが示された。種々の触媒成分に関して分析的に観察された欠損は、これらの成分を含有する適当な出発化合物を添加することにより解消される。必須ではないが、好適には、多金属酸化物酸化触媒の新鮮な調製に関し、この目的のためには同一の出発化合物が使用される。完全混合物中に元素の触媒成分を含有する乾燥混合物がそれ自体既知の態様で(好ましくは、スプレー乾燥により)水性混合物から調製される前に、水性混合物中に存在する活性組成物3gに基づいて、同一のものを形成しうる。

1~1gの酢酸アンモニウム又は酢酸が添加される(よ*



(I),

【0024】式中、X¹は1個又は複数のアルカリ金属であり、X²は1個又は複数のアルカリ土類金属であり、X³はクロム、マンガン、セリウム及び/又はニオブであり、X⁴はアンチモン及び/又はビスマスであり、X⁵はケイ素、アルミニウム、チタン及び/又はジルコニウムであり、aは1~6であり、bは0.2~4であり、cは0.5~6であり、dは0~6であり、eは0~2であり、fは0~3であり、gは0~5であり、hは0~40であり、iは0~40であり、そして、nは酸素以外の式I中の元素の結合価及び頻度により決定される数である。

【0025】支持されていない触媒の場合に、iは好適には15~40である。本発明の方法は、組成Iにおいてe、f、g、h及びiが0であって、それがシェル触媒の形態で使用される場合に特に有利であることが判明した。

【0026】

【実施例】

例

a) 多金属酸化物酸化触媒aの調製: $\text{Mo}_{1.2}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_x$

酢酸銅(II)一水和物190gを水2700gに溶解して溶液Iを得た。ヘプタモリブデン酸アンモニウム四水和物860g、メタバナジウム酸アンモニウム143g及びパラタングステン酸アンモニウム七水和物126gを95℃で水5500gに順次溶解し、溶液IIを得る。次に、溶液Iを一度に溶液IIに移し、水性混合物は出口温度が110℃にてスプレー乾燥した。次に湿潤可能な粉末を粉末kg当たり0.15kgの水と混ぜ合わせた。組成物は空気を充填した回転炉において3時間かけて400℃に加熱し、次いで400℃で5時間焼した。焼した、触媒的に活性な物質は0.1~50μ

*り大量の酢酸アンモニウムの添加は、本質的には必須ではないが、有利なことではない)。

【0021】もちろん、溶解処理の前に酢酸又は酢酸アンモニウムを先に添加しておくことも可能である。所望ならば、得られた水溶液又は懸濁液又はこれらから製造される乾燥混合物は、多金属酸化物酸化触媒の新鮮な調製物から既知の方法で、支持された触媒か、支持されていない触媒か、又はシェル触媒を製造するために使用することができ、これは低級有機化合物の接触的气相酸化に使用できる。

【0022】本発明による方法は、使用済みの多金属酸化物酸化触媒を再生するために特に適しており、これは、新鮮な調製物において次式Iの示性式に合致する

【0023】

【化1】

mの粒径にすりつぶした。得られた活性の組成物の粉末は、回転ドラム中で直径が4~5mmの非多孔質の、表面が粗いステアタイトのビーズ上に、同時に水18gを添加しながら、ステアタイトビーズ200g当たり粉末50gの量でコーティングした。コーティングを、次いで、空気により110℃で乾燥させた。

【0027】不活性物質で希釈された、得られたシェル触媒を、アクロレインをアクリル酸へ接触的に気相酸化するため、管を束ねた反応器中で以下の反応条件下で使用した:

反応ガスの組成: 5容積%のアクロレイン、7容積%のO₂、10容積%のH₂O、残部はN₂;

空間速度: 2300 l(s. t. p.) / l/h。温度制御のために使用する塩浴(salt bath)の温度は、単一経路で約99モル%のアクロレイン転換が生じるように選択した。

【0028】第1表は、必要な塩浴の温度(活性度の測定; 塩浴温度が高くなればなる程、触媒活性は低くなる)及び4週間の操作時間の後の(a1)及び3年間の操作時間の後の(a2)アクリル酸形成の選択性を示す。

【0029】b) a)の反応条件の下で3年間使用された多金属酸化物酸化触媒aの本発明による再生最初に、空気が充填されたファンを備えたオープン内で、シェル触媒を550℃にて2.5時間加熱した。加熱したシェル触媒900gをスクラバーに導入し、80℃に加熱された、NH₃を58g、水を1700g及び30%の重量濃度の過酸化水素溶液を24g有する溶液を2時間循環させて処理した。この時間の経過後、すべての活性組成物を溶解し、冷却後に支持体のビーズから分離した。次いで、支持体のビーズを、75℃で水200gで洗浄した。2個の水相を合わせ、AASにより定

量的に分析した。Mo及びVの量の減少の結果、活性組成物の化学量論的量は次のように変化した： $\text{Mo}_{0.75}\text{V}_{2.6}\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_x$ 。

【0030】当初の化学量論的量を回復するために、以下の溶液を調製し、合わせた相に添加した：

—水110g中にヘプタモリブデン酸アンモニウム四水和物54.8g及び25重量%の NH_3 水溶液70gを含む80℃の溶液；

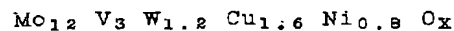
—水65g中にメタバナジウム酸アンモニウム3.2g及び25重量%の水酸化アンモニウム溶液6.5gを含む80℃の溶液。

【0031】100%の酢酸10gをあわせた溶液に添加し、この混合物を出口温度110℃でスプレー乾燥した。a)で述べた新鮮な製造法を完全に同様にして湿潤*

第1表

シェル触媒	アクロレイン 変換率(モル%)	塩浴温度 [℃]	選別率 [モル%]
a1	99	265	95
a2	99	290	93.5
a3	99	263	95
a4	99	287	93.5

d) 多金属酸化物酸化触媒bの新鮮な調製：



【0035】酢酸銅(II)一水和物の部分を酢酸ニッケル(II)四水和物に置き換えた点のみを代えて、a)のとおりにして多金属酸化物酸化触媒bを調製した。

【0036】アクロレインの酸化のための使用を、再度a)項に従って実施した。4週間(b1)及び3年間(b2)の操作時間の後で得られた結果は第2表に示されている。

【0037】e) a)項の反応条件下で3年間使用された多金属酸化物酸化触媒bの本発明による再生触媒は、最初にb)項のとおりに加熱した。高温のシェル触媒900gをスクラバーに導入し、水1800g中に NH_3 55gを有し、70℃に加熱された溶液を3時間循環させて処理した。この時間の後に、活性組成物全てを溶解させ、冷却後支持体のビーズから分離した。次いで、支持体ビーズを75℃で水200gで洗浄した。2つの水相を合わせ、AASを用いて定量分析した。Mo及びVの量の減少の結果、活性組成物の化学量論的

*可能な粉末を再生したシェル触媒に変換し(ステアタイト支持体のビーズは分離後このために再使用した)、アクロレインの酸化のためにa)のようにして使用した。4週間の操作時間の後の結果は、第1表の(a3)に示されている。

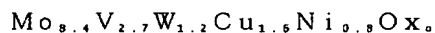
【0032】c) Mo及びVの損失をうめあわせることなく、a)の反応条件下で3年間使用した多金属酸化物酸化触媒aの再生。

【0033】再生はb)項と同様に実施したが、観察されたMo及びVは不足したままであった。このようにして再生されたシェル触媒で4週間操作した後の結果は、同様に第1表の(a4)に示されている。

【0034】

【表1】

は次のように変化した：



【0038】当初の化学量論的量を回復するために、以下の溶液を調製し、合わせた相に添加した：

—水90g中にヘプタモリブデン酸アンモニウム四水和物43.8g及び濃度25重量%の NH_3 水溶液57gを有する80℃の溶液；

—水45g中にメタバナジウム酸アンモニウム及び25重量%の NH_3 水溶液4.5gを有する80℃の溶液。

【0039】合わせた溶液に100%酢酸30gを添加し、出口温度110℃でスプレー乾燥した。この湿潤可能な粉末をa)項の新鮮な調製法と完全に同様にして再生されたシェル触媒に変換し、アクロレインの酸化のためにa)項のようにして使用した。4週間の操作時間の後の結果も、また第2表(b3)に示されている。

【0040】

【表2】

第 2 表

シエル触媒	アクロレイン 変換率(モル%)	塩浴温度 〔℃〕	選択率 〔モル%〕
61	98	262	95
62	98	280	94
63	98	258	95

フロントページの続き

(72)発明者 ベーター ヴァイトリッヒ
ドイツ連邦共和国 マンハイム 2 ヨッ
ト 7

(72)発明者 ヴァルター デルフリンガー
ドイツ連邦共和国 エストリンゲン ヴィ
ルヘルム-ブッシュ-シュトラッセ 16